

Uránnymok meghatározása talajokban, érzékenyített $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reakcióval

SZÉKELY ÁKOS

Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet,
Talajtani Osztály, Mosonmagyaróvár

A talajok urántartalmának agrokémiai jelentőségére az utóbbi években többen is utalnak különböző szempontból [3, 5, 6, 18, 26, 30, 31].

A talajok átlagos urántartalma Winogradow [31] nyomán: $n \cdot 10^{-4}$ – $10^{-5}\%$. Ilyen kis mennyiségű uránnak meghatározása, a keresett elemnél jóval nagyobb mennyiségben jelenlevő, zavaró ionok mellett, bizonyos analitikai nehézséget jelent. Fokozódik az uránmeghatározás nehézsége, ha olyan módszert keresünk, mely sorozatvizsgálatra is alkalmas.

Célom volt, olyan urán meghatározási módszer kidolgozása, mely különösebb műszerek nélkül is alkalmas a talajban levő uránnymok sorozatvizsgálatára. Ha áttekintünk röviden az uránanalitika főbb módszerein, azt látjuk, hogy mindegyik módszernek van bizonyos nehézsége. Az egyes laboratóriumok azt a módszert választják, amely adottságaiknak, követelményeiknek és a vizsgálandó anyag minőségének a legjobban megfelel.

Az oxidimetriás uránmeghatározásoknál, különösen a változó vegyértékű elemek zavarnak [11, 20]. A kolorimetriás meghatározásoknál a még nyomokban is előforduló vas, molibdén, vanádium, titán stb. zavarnak [20, 22].

Érzékeny és szelektív az urán fluorometriás meghatározási módszere, azonban rendkívül sok faktor zavarhatja a meghatározást és pontos mérésekhez elengedhetetlen egy nagy érzékenységgű fluorofotometer [4, 8, 12, 13, 25].

A zavaró ionok elkülönítése az urántól általában hosszadalmas lecsapásokat, szűréseket vagy extrakciókat kíván. Ezért az analitika újabb irányai a zavaró ionokat részben komplexonos fedéssel [1], részben ioncserélő gyanták alkalmazásával távolítja el [11].

Mikromennyiségben előforduló anyagoknak nagy mennyiségű zavaró ion melletti elválasztására és meghatározására jól használhatók a papírkromatografias eljárások.

Az alkalmasan megválasztott eluáló (oldó)-szerkeverék, a keresett iont elválasztja a papírsíkjában a zavaró ionoktól és a térbelileg kellően elkülönített ionnak meghatározása már nem jelent nehézséget.

Az első papírkromatografiás uránelválasztási és meghatározási módszereket a kutatók 1950 körül dolgozták ki (1. táblázat).

A módszerhez használt eszközök

Kromatografáló henger

Az uránelválasztáshoz ún. „felszálló” technikát alkalmaztam, Williams és Kirby elvei szerint [cit. 14, 24]. A kromatografáló edény egyik oldalán zárt üveghenger volt, melynek méretei olyanok voltak, hogy az egy Neubauer-csészével lefedve a hengert jól zárta.

1. táblázat

Az első papírkromatográfiás uránelválasztások kidolgozói

(1) A szerző	(2) Publikálás éve	(3) Irodalmi utalás	(4) Eluálókeverék	(5) Urán Rf-érték	(6) Vas Rf-érték
Burstall etc.	1949	[14]	Aceton, sósav, víz	0,64	0,97
Burstall etc.	1950	[7]	Metiletiketon, sósav....	0,87	0,93
Burstall etc.	1950	[7]	Butanol, sósav	0,26	0,42
Lacourt etc.	1951	[14]	Aceton, sósav		
Lederer etc.	1951	[17]	Etanol, sósav	0,57	0,56
Lewis	1951	[3]	Tetrahidrofuran, sósav, víz		
Morachevskii etc. .	1950	[19]	Ecetsav, salétromsav ...		
Sarma	1949—1951	[2]	Izobutanol, sósav	0,31	
Sarma	1949—1951	[2]	Éter, salétromsav	0,82	
Seiler	1954	[23]	Metiletiketon, ecetsav .		

A papír

A kromatografáláshoz használt papír egyenletes sűrűségű és szövetű legyen. A papír idegen anyagokat, mint pl. enyvet, keményítőt, sókat stb. ne tartalmazzon.

A mérés reprodukálhatósága szempontjából fontos, hogy az elválasztást, (futtatást) a papírnak mindig ugyanazon irányába végezzük.

Megkülönböztetjük a papíroknál a gyártási menetirányt vagy hosszanti irányt és az erre merőleges keresztirányt.

A gyárak jobb minőségű papírok esetében a hosszanti irányt vízzel vagy nyíllal jelzik. Rendszerint a gyártási irányban hosszabb is a papír.

A gyártási irányban az oldószer általában gyorsabban halad, mint keresztirányban, ezért fontos a mérés reprodukálhatósága szempontjából az elválasztást mindig azonos irányban végezni.

Egyszerű módszerrel meg is tudjuk állapítani a papírok hosszanti irányát, ha egyéb támpontunk nem lenne e téren. A papírra óvatosan egy csepp deszt. vizet cseppentünk. A kiterjedő folt a papíron ellipszis alakú lesz. Az ellipszis hossz tengelyében van a papír gyártási iránya.

Az uránelválasztásnál a futtatást keresztirányban végeztem, így a kromatogramok egyenletesek, közel lineárisok és értékelésre alkalmasabbak lettek.

Ugyancsak a fenti okok miatt, a kromatografálást mindig a papír sűrűbb szövetű oldalán kell végrehajtani.

Ajánlatos a mérésekhez 220 × 110 mm nagyságú papírlapot használni a megadott edényméreteket esetében. A lapot 30—30 mm-es mérőközekekre osztjuk (futtatás helyei), és a közöket 10—10 mm-es üres sávokkal választjuk el (esetleges széthúzások miatt). Ilyen módon egyszeri kromatografálással öt meghatározást lehet végezni.

Az oldat lecseppentését a 30 mm-es mérőköz közepén végezzük (15 mm-nél). Lecseppentés után a csepp helyét teljesen megszáritjuk, majd a papírt henger alakúra csavarjuk úgy, hogy két szélé éppen összeérjen, két-három helyen cérnával gyengén összefűzzük úgy, hogy a papír hengeralakja maradandó legyen. A papírhenger mérete akkora, hogy a kromatografáló hengerbe kényelmesen ki- és behelyezhető legyen.

A papírhengert úgy helyezzük a kromatografáló hengerbe, hogy a lecsepentési helyek a henger aljára kerüljenek (felszálló technika).

Nem szabad a papírhengert gémkapoccsal vagy fűzőgéppel összefűzni, mert a kioldódó fémnyomok tönkreteszik a kromatogramot.

Az uránelválasztáshoz legjobban használható a Whatmann No. 1. és a Macherey 214-es papír. Méréseim legtöbbjét Macherey 214-es papíron végeztem, a megadott Rf értékek Macherey 214-es papírra vonatkoznak.

Reagenspermetező

Az uránreagenst üvegpermetezővel (fémnyomok kerülése) fújjuk a papírra. A kis permetező kémcsőből vagy kis lombikból könnyen elkészíthető.

A felhasznált vegyszerek

A használt vegyszerek pro anal vagy purissimum minőségűek legyenek.

Eluálólékeverék

A sokféle eluálólékeverék közül (1. táblázat) legjobban bevált a Hunt—North—Wells által használt: etilacetát—salétromsav—víz-rendszer [15]. A leírt kromatografálóhengerbe elhelyezett, megadott nagyságú papírhoz 20 ml eluálólékeverék elegendő az alábbi összetételben: 17 ml etilacetát, 2 ml cc. salétromsav és 1 ml deszt. víz. Az oldatokat összeöntés után alaposan összekeverjük és a mérés megkezdése előtt öt perccel beöntjük a kromatografáló hengerbe, hogy az eluálószer gőzei mérés előtt telítsék a hengert.

Uránreagens

Az uránkromatografálásra használt reagens összetétele: 20% káliumferrocianid és 2% nátriumszulfid.

A reagens készítése: A kívánt oldattérfogatban először a nátriumszulfidot (Na_2SO_3 sicc.) oldjuk fel, majd annak teljes oldódása után a káliumferrocianidot ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Az oldat zavaros lesz, amit szűréssel tisztítunk. Az oldatot Macherey 640 DD (kékdobozos) szűrőpapíron szűrjük át. Csak kristálytiszt reagenst használunk mérésre.

A reagens egy napig használható, ajánlatos minden nagyobb sorozatvizsgálat előtt friss reagens készítése.

Urántörzsoldat

1,7817 g p. a. uranilacetátot $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ mérünk be 1000 ml-es mérőlombikba és jelig feltöltjük oldódás után deszt. vízzel.

A törzsoldat 1 ml-ében 1000 mikrogramm urán (U) van.

Urán mérőoldatok

A törzsoldatból 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 ml-eket veszünk ki mikropipettával 50 ml-es mérőlombikba és jelig feltöltjük.

A mérőoldatok 0,05 ml-ében sorra: 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 mikrogramm urán (U) van.

A fenti sorozat átlagtalajokra (0–3,0 mikrogramm U/g talaj) elegendő.

Némely agyag-, iszap- és láptalaj vizsgálat esetében (0–10,0 mikrogramm U/g talaj) magasabb értékű mérőoldatok is készíthetők a törzsoldathól, 1,5–10,0 ml kivételével, hasorló módon.

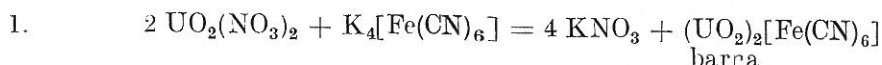
A mérő- és törzsoldatok az üveg erős uránadszorpciója miatt [24a] egy hétnél tovább nem használhatók.

Az $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reakció érzékenyítése

Az uránnak káliumferrocianiddal való kimutatását először Bruttini írta le 1893-ban. T a n a n a e f f és P a t s c h e n k o 1925-ben dolgozták ki az uránnak káliumferrocianidos reakcióját érzékeny cseppreakciós módszerre [27, 28].

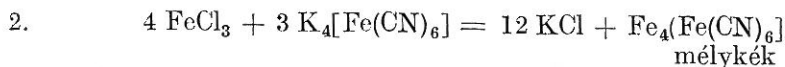
C s e r n i k o v és G u l d i n a [29] foglalkoztak részletesen a reakciót befolyásoló tényezőkkel, tulajdonképpen az ő munkájuk nyomán terjedt el az uránnak káliumferrocianiddal való kimutatási módszere.

Uránoldatokból a káliumferrocianid ásványsavas közegben barra színű uranil-vas(II)cianidot választ le $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

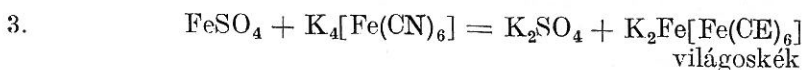


A reakciót több fém is adja, azonban az ezektől való elválasztást a papírkromatografiás módszer megoldja.

A papíron vas(III)-nyomok lehetnek, melyek zavarhatnak, az ismert erős Berlini-kék reakcióval.



Ajánlatos a 2. reakció miatt a reagensbe redukáló anyag vitele, mely a reagenst magát is mentesíti a vas(III)-nyomoktól. A vas(II)-ionok káliumferrocianiddal ugyanis csak világoskék színeződést adnak:



Már Csernikov és Guldina is megemlékeznek arról, hogy az uránkimutatás érzékenysége függ a közeg savkoncentrációjától és a káliumferrocianid koncentrációjától.

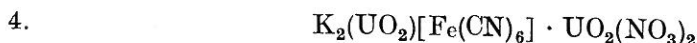
Kísérleteim azt mutatták, hogy a káliumferrocianid-koncentráció emelésével nő az uránkimutatás érzékenysége. 20% káliumferrocianid használata esetében jól észlelhető még 0,5 mikrogramm urán (U) is, papíron, a megadott módszer szerint, ezzel tehát a reakció érzékenysége kétszeresére emelkedett.

Az általános urán-vas(II)cianid reakció érzékenysége: 1,0 mikrogramm urán (U) [9].

Az irodalom általában jóval alacsonyabb koncentrációban használja uránreagensként a káliumferrocianidot [2, 7, 14, 15, 29].

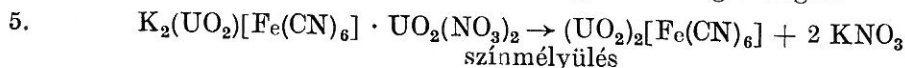
Tapasztalataimat elméletileg alátámasztja J a g d i s c h, G a u r e t a l vizsgálatai [16], akik tanulmányozták az uranil-vas(II)cianid komplex összetételét és keletkezési körülményeit.

Megállapították, hogy alacsony káliumferrocianid koncentráció esetében a reakció nem az 1. szerint megy végbe, hanem:



komplex keletkezik.

A komplexen belüli átrendeződést a reagens-felesleg elősegíti:



A meghatározás leírása

A meghatározás elve

A talajból az uránt salétromsavval oldjuk ki [15]. Az uránnitrát szerves oldószerekben oldódik, ezért szerveskomponensű eluálószerekkel papírkromatografiásan az összes zavaró ionoktól elválasztható a papírsíkjában. Az elválasztott uránt mint uranil-vas(II)cianidot kromatografáljuk.

A meghatározás kivitele

1. *Az urán kioldása* : 10 g előkészített talajt 100 ml-es Erlenmeyer-lombikba mérünk és hozzáadunk 30 ml cc. p. a. salétromsavat, majd a lombikot egy órára homokfürdőre tesszük. Egy órai homokfürdő után a szuszpenziót szűrjük egy G₄-es üvegszűrőn. A szűrőn maradt anyagot 3 × 5 ml híg (1 tf cc. HNO₃ + 3 tf H₂O) meleg salétromsavval mossuk.

2. *Az uránoldat koncentrációja* : A szüredéket vízfürdőn szárazra pároljuk. A szárazra párlódott anyagot forró híg (1 + 3) salétromsav egy ml-vel felvesszük.

3. *Az urán elválasztása* : A salétromsavas oldatból 0,05 ml-t cseppentünk mikropipetta segítségével a 220 × 110 mm-es, Macherey 214-es papír indító-pontjaira. Az indítópontokat előnyös a papírlap alsó szélétől 15 mm-re elhelyezni, a 30 mm-es mérőközők közepén. Lecseppentés után szoba hőfokon egy órán át száradni hagyjuk a lecseppentés helyét. Csak teljesen száraz papír kerülhet a kromatografáló hengerbe. A szárítás gyorsítható meleg levegő ráfúvással (Főn-száritó) vagy infravörös fénnel. A teljesen megszáradt papírt henger alakúra csavarva, a már ismertetett módon cérnával összefűzve, gyengén zárjuk és az indítópontokkal lefelé, belehelyezzük a kromatografáló hengerbe, amelyet a 20 ml térfogatú eluálókeverék gőzei már telítettek. Az eluálókeverék „felhúzza” a papíron és annak síkjában elválasztja az uránt a zavaró ionoktól térbelileg. Az eluálás ideje: 20 perc. Az eluálás befejezésével kivesszük a papírt a kromatografáló hengerből, a papírhenger összeerősítését felnyitjuk és a papírt megszárítjuk. Teljes száradás szobahőfokon egy óra. A szárítás gyorsítható meleg levegő ráfúvatásával vagy infravörös lámpával.

4. *Az urán meghatározása* : Teljes száradás után a papírt bepermetezzük az uránreagenssel. A módszer magas urán-retenciós faktora következtében az urán, pár milliméterrel az eluálószer frontvonala alatt, barna vonallal jelentkezik. Az urán mennyisége arányos a barna színű uránvonal intenzitásával. A papírt tíz másodpercig mossuk folyó deszt. vízzel, majd fénytől mentesen szárítjuk. Tehát a papír szárítása infravörös fénnel nem gyorsítható.

Teljes száradás után az uránértékeket mérjük, ugyanilyen módon elké-

szített összehasonlító uránmérő kromatogramokkal való összehasonlítás útján (l. mérőoldatok).

A módszerrel elérhető Rf érték (retenciós faktor) uránra: 0,90—0,95. A vizsgálatoknál legnagyobb koncentrációban jelenlevő zavaró ion a vas, a módszer vas Rf értéke: 0,45. A többi zavaró ion Rf értéke a módszerrel: 0,0—0,45.

Az eredmények értékelése

A módszer reprodukálhatóságát és szelektivitását vizsgáltam olyan oldatokból, melyek 13 zavaró iont tartalmaztak, az eredményeket a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat

A papírkromatográfiás módszer szelektivitása és reprodukálhatósága

(1) Bemért U mikrogramm	(2) Zavaró ionok mikrog/100 ml	(3) Talált U mikrogramm	(4) Δ %
5,00	20 000 Fe^{3+}	5,50	$\pm 10,0$
5,00	20 000 Al^{3+}	5,00	$\pm 0,0$
5,00	20 000 Cu^{2+}	5,00	$\pm 0,0$
5,00	10 000 Mg^{2+}	4,75	— 5,0
5,00	1 000 Cu^{2+}	4,75	— 5,0
5,00	1 000 Ni^{2+}	5,25	+ 5,0
	1 000 Co^{2+}	átlag 5,06	1,2
	1 000 Zn^{2+}		
	1 000 Mn^{2+}		
	500 V^{5+}		
	500 Th^{4+}		
	500 Mo^{6+}		
	500 Pb^{2+}		

A módszert összehasonlítottam a nemzetközileg elfogadott Volkov [cit. 21] módszerrel és a hazánkban elterjedt magasabb uránkoncentrációk mérésére (50 mikrogramm felett) kiválóan alkalmas Almássy—Nagy—Straub [1] módszerrel. Az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

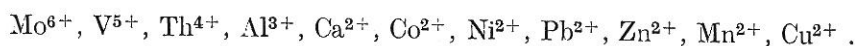
Az érzékenyített papírkromatográfián uránelvásztási és meghatározási módszer lehetővé teszi, aránylag egyszerű eszközökkel, uránnyomok szériavizsgálatát olyan kis uránmennyiségek esetén is (0,5—10 mikrogramm után), ahol már a kőzeteknél használatos uránvizsgálati módszerek pontatlansága nagy.

A módszer érzékenysége

A papír katalitikusan fokozhatja egyes kimutatási reakciók érzékenységét [9, 10]. Az ismert Csernikov-féle uranil-vas(II)cianid reakció érzékenysége kétszeresére emelkedik, ha a meghatározást papíron és közel telített káliumferrocianid-oldattal végezzük. Folyadékfázisban az uranil-vas(II)cianid kimutatási határa: 1,0 mikrogramm U [9]. A leírt módszer szerint, papíron, az uranil-vas(II)cianid kimutatási határa: 0,5 mikrogramm U.

A módszer minőségi szelektivitása

A papír adszorbeáló hatását kihasználva, a zavaró ionoktól való elválasztás a papír síkjában rendkívül egyszerűsíti a meghatározást, feleslegessé téve a hosszadalmas lecsapásokat és extrakciókat. A papír síkjában az urántól térbelileg is elválasztódnak az alábbi főbb zavaró ionok:



Vagyis gyakorlatilag az összes zavaró ionok elválaszthatók az urántól e módszerrel. Legerősebben zavarja az uránnak uranil-vas(II)cianid alakban való ki-mutatását a vas. Amint ismeretes, mind a vas(II), mind a vas(III) kék szín-reakciót ad káliumferrocianiddal. Ilyen módon még 0,5 mikrogramm vas is észlelhető, ez mutatja a vaselválasztás fontosságát és egyben nehézségeit is uránmeghatározások alkalmával. A feladatot klasszikus elválasztási mód-szerekkel, gyakorlatilag megoldani nem lehet [11, 20].

A módszer mennyiségi szelektivitása

Fontos a papírkromatográfiás elválasztásoknál, hogy az egyes elválasztandó anyagok vagy ionok térbelileg teljesen elváljanak egymástól, vagyis az egyes foltok ne fedjék egymást, sőt ha lehetséges, ne is érintkezzenek egymással.

3. táblázat

Uránmeghatározások talajokból
(Mikrogramm U/g talaj)

(1) Talajtípus	(2) Volkov szerint	(3) Almássy— Nagy— Straub szerint	(4) Kromato- gráfálva	(5) Δ %	
				Volkov	Almássy et al.
Podzol, „A” (Sopron)	0,00	0,00	0,00	\pm 0,0	\pm 0,0
Mezőségi (Mezőhegyes)	1,13	1,05	1,00	—11,5	— 4,5
Podzol „B” (Sopron)	1,85	1,67	2,00	+ 8,10	+19,8
Futóhomok (Kiskunhalas)	0,00	0,00	0,00	\pm 0,0	\pm 0,0
Rendzina (Sopron)	1,71	1,42	1,75	+ 2,3	+23,2
Rétiagyag (Karcag)	1,32	1,21	1,50	+13,6	+24,0
Kotu (Keszthely)	5,01	5,00	5,00	— 0,2	\pm 0,0
Lápiszap (Keszthely)	10,00	11,00	10,00	\pm 0,0	— 9,9

Ennek a követelménynek akkor tesz eleget a papírkromatográfiás elválasztás, ha az elválasztandó anyagok Rf értékei nem állanak közel egymáshoz.

A módszer a fenti követelményeknek teljes mértékben eleget tesz, amennyiben a módszer Rf értéke uránra: 0,90—0,95,

a módszer Rf értéke vasra: 0,45,

a módszer Rf értéke zavaró ionokra: 0,0—0,45.

Nem szelektív a papírkromatográfiás urán-elválasztás ha

$$Rf_{\text{urán}} < Rf_{\text{zavaró ionok}} \quad (\text{lásd 1. táblázat}).$$

Ebben az esetben ugyanis, ha pl. a vas Rf értéke nagyobb mint az uráné, a vas „áthúz” az uránvonalon és erős kék színével elfedi az urán barna színét. A módszer eleget tesz a mennyiségi szelektivitás követelményének, amennyiben:

$$\begin{array}{ccc} \text{Rf urán} & \gg & \text{Rf zavaró ionok} \\ 2. \text{ Rf urán} & \approx & \text{Rf zavaró ionok} \end{array}$$

A meghatározás alsó koncentrációja: 1 mikrogramm U/0,1 ml.

A módszer hibája: ± 25 mikrogramm %.

A talajok urántartalma (3. táblázat):

E munka keretén belül nem kívánom taglalni részletesen a talajok urántartalmát [24a]. Az átlagtalajok urántartalma 0–3,0 mikrogramm U/g talaj mennyiséget tartalmaznak. Egyes anyagok, iszapok és láptalajok az előbbi érték felett is tartalmazhatnak uránt. Valószínű azonban, hogy a talajok urántartalmát elsősorban a környék geológiai és geomorfológiai viszonyai határozzák meg.

Összefoglalás

Az uránnymok sorozatvizsgálatára jól alkalmazható az urán papírkromatografiás elválasztása, és uranil-vas(II)cianid alakban történő kromatografálása. A papírkromatografálásnál az összes zavaró ionok elválasztódnak. A káliumferrocianid koncentrációjával emelhető az uránkimutatás érzékenysége. Papíron a megadott uránreagenssel az eddigi hasonló uránmeghatározások érzékenységeinek kétszerese érhető el.

A módszer Rf értéke uránra: 0,90–0,95. A módszer Rf értéke zavaró ionokra: 0,0–0,45. Kimutatási határ: 0,5 mikrogramm U. A meghatározás alsó koncentrációja: 1,0 mikrogramm U/0,1 ml. A talajok átlagos urántartalma: 0,0–3,0 mikrog. urán/g talaj.

A talajok urántartalma elsősorban a környék geológiai és geomorfológiai viszonyaitól függ.

Érkezett : 1959. július 31.

Irodalom

- [1] Almásy, Gy., Nagy, Z. & Straub, J. : Az urán (VI) kolorimetriás mikromeghatározása morinnal. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **3**. 257–264. 1954.
- [2] Block, R. J., Durrum, E. L. & Zweig, G. : A Manual of Paperchromatography and Paper Electrophoresis. II. Ed. Academic Press. New York. 1958.
- [3] Broda, H. : A radiokémia újabb eredményei. Akadémiai Kiadó, Budapest. 1952.
- [4] Burek, J. : Az urántartalom meghatározása fluoreszcenciás alapon. Przegląd geologiczny. **6**. 258–262. 1956.
- [5] Cannon, H. L. : The Effect of Uranium-Vanadium Deposits on the Vegetation of the Colorado Plateau. Amer. J. Science. **250**. 735–770. 1952.
- [6] Cannon, H. L. : Description of Indicator Plants and Methods of Botanical Prospecting for Uranium Deposits on the Colorado Plateau. Geol. Survey Bull. 1030. M. 1957.
- [7] Cramer, P. : Papierchromatographie, III. Aufl. Verlag Chemie. Weinheim. 1954.

- [8] *Dobroljubszkaja, T.* : Uránnal aktivált nátriumfluoridgyöngy lumineszkáló magjának összetétele. Zsurn. Anal. Himii. **11.** (1) 3—8. 1956.
- [9] *Erdey, L.* : Bevezetés a kémiai analízisbe. I. Tankönyvkiadó. Budapest. 1955.
- [10] *Feigl, P.* : Chemistry of specific, selective and sensitive reactions. Acad. Press. New-York. 1949.
- [11] *Fodor, M.* : Az urán mennyiségi meghatározása ioncserélő komplexonoxos elválasztás alkalmazásával. MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **9.** 463—470. 1958.
- [12] *Gordon, B. E.* : A hidrolízisnél keletkezett termékek befolyása az uranil-sók kristályainak lumineszcencia színképére. Izv. A. N. SSSR. Szer. Fiz. **15.** 624—628. 1951.
- [13] *Grimaldi, F. S. et al.* : Collected Papers on Methods of Analysis for Uranium and Thorium. U. S. Geological Survey Bull. 1006. 1954.
- [14] *Hais, J. M. & Macek, K.* : Handbuch der Papierchromatographie. I. VEB. Verlag. Jena. 1958.
- [15] *Hunt, E. O., North, A. A. & Wells, R. A.* : Application of Paperchromatographie. Methods of Analysis of the Geochemical Prospecting. The Analyst. **80.** 172—195. 1955.
- [16] *Jegdisch, N., Gaur, N. et al.* : Studies of the Composition of Uranyl Ferro- and Ferri-cyanides by Physicochemical Methods. J. Indian Chem. Soc. **30.** 158—163. 1953. Ref. Chem. Abstr. **47.** 10 328. 1953.
- [17] *Lederer, M. & Lederer, E.* : Chromatography. Elsevier. Amsterdam. 1954.
- [18] *Mininger, R. D.* : Exploration for Nuclear Raw Materials. D. Van Nostrand Company. New-York. 1956.
- [19] *Morachevskii, V., Gordeva, M. M. & Kruglova, T. E.* : Uranium és vanádium ionok elválasztása papírchromatografiás módszerrel. Zavod. Labor. **24.** 790—793. 1958.
- [20] *Ördögh, M. & Fodor, J.* : Az urán mennyiségi meghatározása kémiai módszerekkel. Energia és Atomtechnika. **11.** 27—33. 1958.
- [21] *Paley, P. N.* : USSR. Proc. of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. **3.** P/629. 1956.
- [22] *Rodden, G. J.* : Analytical Chemistry of the Manhattan Project. McGraw-Hill. New-York. 1950.
- [23] *Seiler, N., Schuster, M. et al.* : Urán papírchromatografiás meghatározása. Helvetica Chimica Acta. **37.** 1252—1253. 1954.
- [24] *Soye, C.* : Une chromatographie sur papier de l'uranium. C. R. Acad. Sci. Paris. **240.** 1894—1896. 1955.
- [24a] *Szekely, Á.* : Doktori disszertáció. 1958.
- [25] *Szercsenko, A. N.* : Uranilvegyületek lumineszcencia színképe és kialakása. Izv. A. N. SSSR. Szer. Fiz. **15.** 613—624. 1951.
- [26] *Stoklasa, J. & Penkava, J.* : Biologie des Radiums und der Radioaktiven Elemente. Parey, Berlin. 1932.
- [27] *Tananaeff, N. A. & Patschenko, N.* : Nachweis des Titans und Urans mit Hilfe der Tüpfelanalyse. Z. Anorg. Allg. Chem. **150.** 163—167. 1925.
- [28] *Tananaeff, N. A.* : Kapel'nij metod. Goszhimizdat. Moszkva—Leningrad. 1954.
- [29] *Tschernikow, J. & Guldina, E.* : Kolorimetrische Bestimmung von Uran in uranarmen Erzen. Z. Anal. Chem. **96.** 257—263. 1934.
- [30] *Voegtlin, O. & Hodge, A. O.* : Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds. McGraw-Hill. New-York. 1949.
- [31] *Winogradow, A. F.* : Geochemie seltener und nur in Spuren vorhandener chemischer Elemente in Boden. Akademie-Verlag. Berlin. 1954.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ УРАНА В ПОЧВАХ ПРИ ПОМОЩИ ЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

А. Секей

Отдел почвоведения Института по испытанию качеств сельскохозяйственных продуктов, Мошон-мадьаровар, (Венгрия)

Резюме

Для серийного анализа следов урана в почве можно успешно применять хромографическое распределение урана на бумаге и хроматографирование уранил-железа II в виде цианида.

Растворение урана производится концентрированной азотной кислотой, распределение — по методу Hunt—North—Wells при помощи смеси этилацетата — азотной кислоты и воды. Практически все мешающие урану ионы отделяются на бумаге. Величина Rf при этом методе является для урана 0,90—0,95, для мешающих ионов $Rf = 0,0—0,45$. Чувствительность реакции $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ можно увеличить на бумаге при правильном выборе концентрации $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При применении 20% раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 2% р-ра Na_2SO_3 чувствительность этой реакции повышается в два раза. Предельное количество урана 0,5 микрограмм. Нижняя концентрация при определении: 1,0 микрограмм урана/0,1 мл.

Среднее содержание урана в почвах 0,0—3,0 микрограмм урана/грамм почвы. Более повышенное количество наблюдается у отдельных глин, иловых или болотных почв. Содержание урана в почвах зависит в первую очередь от геологических и геоморфологических условий данного района.

Табл. 1. Авторы первого метода хроматографического распределения на бумаге. (1) Фамилия автора, (2) публикация, (3) ссылка на литературу, (4) смесь растворов, (5) величина Rf для урана, (6) величина Rf для железа.

Табл. 2. Избирательное свойство метода хроматографии на бумаге и возможность репродукции определения. (1) Измеренный уран в микрограммах, (2) мешающие ионы в микрограммах на 100 мл, (3) найденный уран в микрограммах, (4) отклонение в %.

Табл. 3. Определение урана в почвах. (1) почвенный тип, (2) определение по методу Волкова, (3) определение по методу Almássy—Nagy—Straub, (4) хроматографическое определение, (5) отклонение от Волкова и Almássy в %.

Determination of Uranium Traces in Soils by a Sensitized $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Reaction

A. SZÉKELY

Department for Soil Research, Institute for Agricultural Quality Testing,
Mosonmagyaróvár (Hungary)

Summary

Paper chromatographic separation and detection of the uranium spots by the ferrocyanid reaction is a procedure well adopted to the serial analysis of traces of uranium.

Uranium was extracted with concentrated HNO_3 , the chromatograms run using an ethylacetate — HNO_3 — water solvent system after Hunt, North and Wells. Practically all the disturbing ions were found to be separated on the paper. The Rf values found were 0,90 to 0,95 (uranium), and 0,0 to 0,45 (all the disturbing ions). The sensitivity of the $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reaction was increased by raising the concentration of the $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reagent. Compared to the original description, sensitivity was doubled by applying 20% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and 2% Na_2SO_3 as reagents for the detection of uranium. Lowest limit of detection on the paper: 0,5 μg U, lowest limit of quantitative estimation: 1,0 μg U per 0,1 ml.

Average uranium content of the soils studied was 0,0 to 3,0 μg U per g soil. Some of the clay-, silt- and marshland-soils were found to be characterized by an uranium content higher than that given above. The uranium content of the soils was found to be correlated to the geological and geomorphological characteristics of the place of their occurrence.

Table 1. The first data on the paper chromatographic separation of uranium. (1) Authors. (2) Their paper. (3) Citation number. (4) Developing mixture. (5) Rf value for uranium. (6) Rf for iron.

Table 2. Selectivity and reproducibility of the paper chromatographic procedure. (1) Amount of uranium (μg) spotted on the paper. (2) Disturbing ions μg per 100 ml. (3) Found amount (μg) of uranium. (4) Per cent difference.

Table 3. Estimation of the uranium content of soils. (1) Soil type. (2) Found with the method of Volkov. (3) Found with the method of Almássy, Nagy and Straub. (4) Found with the chromatographic procedure described. (5) Per cent deviation from the two former methods.